

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-150975
(43)Date of publication of application : 31.05.1994

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 04-319393 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>
(22)Date of filing : 04.11.1992 (72)Inventor : ARAKAWA MASAYASU
TOBISHIMA SHINICHI
SUGIHARA SHIGEO
ICHIMURA MASAHIRO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery preventing the thermal runaway by efficiently discharging an electrolyte which is a reactant to the outside when the battery temperature rises.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery is constituted of a positive electrode, a negative electrode using lithium and lithium ions as an active material, and a nonaqueous solution containing a carbonate solvent, and the incombustible filling gas easily dissolved in the nonaqueous electrolyte is pressed into the battery. When battery temperature rises due to an abnormal use in the lithium secondary battery pressure-filled with the electrolyte with carbon dioxide, the electrolyte can be efficiently discharged to the outside of the battery, the safety can be improved, and the industrial value is very large.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.02.2001
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-150975

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl.⁵

H01M 10/40

識別記号

Z

A

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-319393

(22)出願日 平成4年(1992)11月4日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 荒川 正泰

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 葛島 真一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 杉原 茂雄

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】電池温度が上昇した時に、反応物質である電解液が効率良く外部に放出することによって熱暴走を防止した非水電解液二次電池を提供する。

【構成】正極と、リチウムおよびリチウムイオンを活性物質とする負極と、カーボネート系の溶媒を含む非水電解液とを用いる非水電解液二次電池において、電池内部に前記非水電解液に溶解しやすく、かつ不燃性の充填ガスを圧入したことを特徴とする。

【効果】二酸化炭素で電解液を加圧充填した、リチウム二次電池においては、何らかの異常使用により電池温度が上昇した場合でも、電解液を効率的に電池外に排出できるため、安全性を向上させることができ、その工業的価値は極めて大である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムおよびリチウムイオンを
活物質とする負極と、カーボネート系の溶媒を含む非水
電解液とを用いる非水電解液二次電池において、電池内
部に前記非水電解液に溶解しやすく、かつ不燃性の充填
ガスを圧入したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】上記充填ガスは二酸化炭素ガスであり、上
記カーボネート系溶媒が、プロピレンカーボネート、エ
チレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチル
カーボネートであることを特徴とする請求項1記載の非
水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液二次電池、さ
らに詳細にはリチウムを活物質とする負極と、非水電解
液よりなる、非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型軽量化、携帯化が進み、
その電源として高エネルギー密度電池の開発が要請され
ている。このような要求に応える電池として、負極とし
てリチウム金属、アルミニウム等とのリチウム合金、ま
たは炭素等のリチウムイオンを放出、吸収する電極を用
いた電池の開発が進められている（本明細書では、これ
らのリチウムあるいはリチウムイオンを活物質とした負
極をリチウム負極、リチウム負極を用いた充放電可能な
電池のことを、リチウム二次電池と称する）。

【0003】しかしながら、二酸化マンガンを正極活物
質に用いた電池で報告されているように、リチウム二次
電池をオープンで加熱すると、リチウム負極と電解液と
の化学反応による自発的な発熱が起こり、熱暴走状態と
なって電池の発火が起こり得る（Extended Abstracts of
Electrochemical Society Fall Meeting, Seattle, Wa
shington, p-85, 1990）。上記報告は、オープン加熱で
電池温度が上昇する例であるが、電池においては、外部
ショート、内部ショート、逆充電、過充電等でも、電池
温度が上昇することが予想され、これら、異常状態にお
ける安全性の確保が、リチウム二次電池を商品化する上
で極めて重要である。

【0004】リチウム二次電池内における自発的な発熱
は、主にリチウム負極と電解液との反応によって起こる
と考えられているので、電池の安全性を向上させるため
には、リチウムと反応し難い電解液を用いれば良い。こ
れらの観点から、スルフォラン等を電解液溶媒に用いた
電解液が提案されているが（電気化学協会第59回大会
予稿集p-238）、リチウム二次電池の安定性、サイ
クル性には、リチウム負極と電解液との反応性生物もま
た影響しているため（Lithium Batteries, Edited by
J. P. Gabano, Academic Press, New York, p-195 (198
8)）、充放電サイクル特性の劣化等、マイナスの効果が
出てしまう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一方、前述したように
電池の熱暴走は、リチウム負極と電解液との化学反応に
よる自発的な発熱が原因になっていると考えられるか
ら、電池温度が上昇した時に、反応物質である電解液が
効率良く外部に放出されれば、それ以上の発熱は抑制さ
れ、熱暴走状態には至らない。しかしながら、通常の安
全弁では、電解液を効率良く電池外部に放出できない。
それは、電解液が正極活物質や負極の微細孔に充填され
ているため、安全弁が開いた程度では、これら微細孔の
電解液を放出するには不十分だからである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するた
め、本発明による非水電解液二次電池は、正極と、リチ
ウムおよびリチウムイオンを活物質とする負極と、カー
ボネート系の溶媒を含む非水電解液とを用いる非水電解
液二次電池において、電池内部に前記非水電解液に溶解
しやすく、かつ不燃性の充填ガスを圧入したことを特徴
とする。

【0007】本発明では、電池内反応における電池の自
発的な発熱は、主にリチウム負極と電解液の反応による
ことに注目し、電池温度が上昇した時に、反応物質であ
る電解液が効率良く外部に放出され、更なる反応による
発熱を回避することを特徴としている。

【0008】具体的には、電池内部に電解液に良好に溶
解し、かつ不燃性のガスを充填している。このような
充填ガスに求められる特性としては、電解液に良く溶
け、不燃性であり、かつ電池の充放電サイクル特性を劣
化させないものでなくてはならない。このような特性を
示すガスとして、二酸化炭素が挙げられる。二酸化炭素
は、カーボネート系の溶媒、例えばプロピレンカーボネ
ート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、
ジエチルカーボネート等、特にプロピレンカーボネート
に良く溶け（溶剤ハンドブック、浅原照三ほか編、p-
627、講談社）、不燃性で、かつ添加によって充放電
特性が向上するという報告がある（Extended Abstracts
of 6th International Meeting on Lithium Batterie
s, p-228 (1992)）。

【0009】電池内部の充填ガスの常温における圧力
は、好ましくは 5 kg/cm^2 以上 15 kg/cm^2 以下
であるのがよい。 5 kg/cm^2 未満であると、電解液
が含浸しにくくなる恐れがあり、一方 15 kg/cm^2
を越えると、圧力が高くなり過ぎ、安全弁が作動する恐
れを生じる。

【0010】本発明による非水電解液二次電池を製造す
るにあたっては、図1に示すように正極、セパレータ、
負極を重ね合わせて、巻き込み、電池缶に挿入する。こ
の後、電池缶をロータリーポンプで真空引きし、好まし
くは 3 mmHg 以下にしたのち、電解液を注液する。電
解液を注液する際に、電池を真空に引いた後、電解液に

溶け易い充填ガスを用いて、電解液を加圧充填する。このとき上記と同様の理由により注液圧力は $5 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ であるのがよい。

【0011】本発明による非水電解液二次電池は、外部短絡等何らかの原因で電池温度が上昇した場合、電解液中に溶けていたガスは気化し、電池の内圧を上昇させ迅速に安全弁を作動させるばかりでなく、正極あるいは負極の微細孔中の電解液も効率良く電池外部に放出する。

【0012】

【作用】上記のように二酸化炭素で電解液を加圧充填した、リチウム二次電池においては、何らかの異常使用により電池温度が上昇した場合でも、電解液を効率的に電池外に排出できるため、安全性を向上させることができる。

【0013】

【実施例】以下本発明の実施例について詳述する。

【0014】

【実施例1】 P_2O_5 を5モル%添加した非晶質 V_2O_5 を正極活物質とし、負極に $130 \mu\text{m}$ 厚のリチウム金属を用い、正極と負極を平均孔径 $0.15 \mu\text{m}$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリエチレンセパレータで電氣的に絶縁して巻き込み、電池缶に挿入する。その電池缶をロータリーポンプで 3 mmHg まで真空引きした後（図参照）、電解液としてプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒系電解液を、 12 kg/cm^2 の圧力で充填した電池において、充填ガスにアルゴンを用いた場合

(1)、および二酸化炭素を用いた場合(2)について比較を行った。(1)、(2)を、 60 mA で25回充放電した後、約 $40 \text{ m}\Omega$ の抵抗を介した短絡試験および、リチウム1次電池のUL規格の加熱試験（室温から毎分 5°C で 165°C まで昇温し、 165°C で10分間維持）を行い、発火の有無を調べた。結果を表1に示す。短絡試験においては、電池(1)、(2)共に発火しなかったが、(2)で安全弁が作動しているのに対し、

(1)では作動しなかった。しかし、加熱試験においては(1)の電池が発火しているのに対し、(2)の電池では安全弁の早期作動により発火せず、電池の安全性に関して効果の大きいことがわかる。

【0015】

表1

電池の短絡試験および加熱試験

電池番号	短絡試験結果	加熱試験結果
(1)	○	×
(2)	○	○

【0016】

【実施例2】実施例1と同様の構成の電池の充填圧を 5 kg/cm^2 とした電池において、充填ガスにアルゴンを用いた電池(3)および二酸化炭素を用いた電池

(4)について、 60 mA で25回充放電した後、約 $40 \text{ m}\Omega$ の抵抗を介した短絡試験および、リチウム1次電池のUL規格の加熱試験（室温から毎分 5°C で 165°C まで昇温し、 165°C で10分間維持）を行い、発火の有無を調べた。結果を表2に示す。短絡試験においては、電池(3)、(4)共に発火しなかった。また、加熱試験においては(3)の電池が発火しているのに対し、(4)の電池では安全弁の早期作動により発火せず、電池の安全性に関して効果の大きいことがわかる。

【0017】

表2

電池の短絡試験および加熱試験

電池番号	短絡試験結果	加熱試験結果
(3)	○	×
(4)	○	○

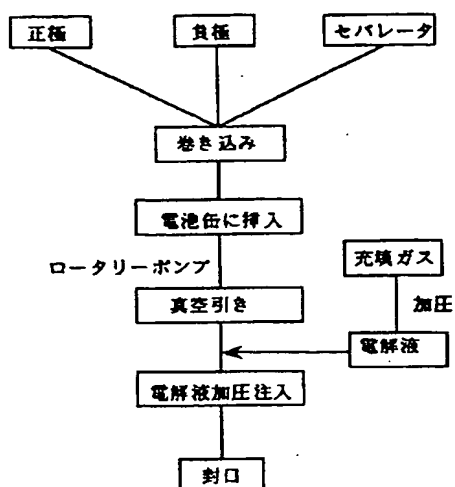
【0018】

【発明の効果】上述したように、二酸化炭素で電解液を加圧充填した、リチウム二次電池においては、何らかの異常使用により電池温度が上昇した場合でも、電解液を効率的に電池外に排出できるため、安全性を向上させることができ、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の製造方法を説明するためのブロック図。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 市村 雅弘

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内